



**Derwent Data
Available on Delphion**

IP Listings Prior Art Derwent Advanced Boolean Number

Search Login Register Order Form Shopping Cart Premium Features



JP6328643A2:EASILY ADHESIVE LAMINATED FILM

[View Images \(1 pages\)](#) | [View INPADOC only](#) | [Derwent Record...](#)

Country: JP Japan

Kind:

Inventor(s): MIURA SADAMI
FUKUDA MASAYUKI

Applicant(s): TEIJIN LTD
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

Issued/File Dates: Nov. 29, 1994 / May 26, 1993

Application Number: JP1993000124017

IPC Class: B32B 27/36; B29C 55/12; C08J 7/04; B29K 67/00;

Abstract:

Patent Plaques

Purpose: To improve adhesive strength to ink or magnetic paint by laminating a polyester B layer made of a specific ingredient, and a compound ingredient and having specific value on one or both surfaces of a polyester A layer made of a specific ingredient, and a compound ingredient and having specific value and biaxially orienting it.

Constitution: A polyester A layer is formed of a dicarboxylic acid ingredient containing 70mol% or more of terephthalic acid and/or naphthalenedicarboxylic acid and a dihydroxy compound ingredient. This polyester has a melting point of 210-330°C and a secondary transition point of 60-200°C. A polyester B layer is formed of a dihydroxy compound containing a dicarboxylic acid and an alkylene oxide additive of bisphenol or hydrogenated bisphenol. Its melting point is 100-270°C, its secondary transition point is 15-200°C, and its crystal melting heat is 5cal/g or less. The polyester B layer is laminated on one or both surfaces of the polyester A layer, for example, by a co-extruding method, followed by biaxial orientation to give an oriented film.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

Family: [Show known family members](#)

Other Abstract Info: DERABS C95-048484 DERC95-048484

BI 000874

Foreign References: No patents reference this one

<http://www.delphion.com/details?&pn=JP06328643A2>

4/10/2001

BEST AVAILABLE COPY

EASILY ADHESIVE LAMINATED FILM

PUB. NO.: 06-328643 [*JP 6328643* A]
PUBLISHED: November 29, 1994 (19941129)
INVENTOR(s): MIURA SADAMI
FUKUDA MASAYUKI
APPLICANT(s): TEIJIN LTD [000300] (A Japanese Company or Corporation), JP
(Japan)
APPL. NO.: 05-124017 [JP 93124017]
FILED: May 26, 1993 (19930526)

ABSTRACT

PURPOSE: To improve adhesive strength to ink or magnetic paint by laminating a polyester B layer made of a specific ingredient, and a compound ingredient and having specific value on one or both surfaces of a polyester A layer made of a specific ingredient, and a compound ingredient and having specific value and biaxially orienting it.

CONSTITUTION: A polyester A layer is formed of a dicarboxylic acid ingredient containing 70mol% or more of terephthalic acid and/or naphthalenedicarboxylic acid and a dihydroxy compound ingredient. This polyester has a melting point of 210-330 deg.C and a secondary transition point of 60-200 deg.C. A polyester B layer is formed of a dihydroxy compound containing a dicarboxylic acid and an alkylene oxide additive of bisphenol or hydrogenated bisphenol. Its melting point is 100-270 deg.C, its secondary transition point is 15-200 deg.C, and its crystal melting heat is 5cal/g or less. The polyester B layer is laminated on one or both surfaces of the polyester A layer, for example, by a co-extruding method, followed by biaxial orientation to give an oriented film.

200006087-012300

BEST AVAILABLE COPY

⑬ 日本国特許庁(J P)

⑭ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報(A)

昭63-28643

① Int. Cl.⁴
B 32 B 27/30

識別記号
1 0 1

庁内整理番号
8115-4F

② 公開 昭和63年(1988)2月6日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

③ 発明の名称 熱可塑性樹脂積層体

④ 特 願 昭61-171795

⑤ 出 願 昭61(1986)7月23日

⑥ 発 明 者 岡 本 薫 富山県魚津市新金屋1-9-11
⑦ 発 明 者 放 生 典 久 富山県富山市岩瀬白山町70
⑧ 出 願 人 日本カーバイド工業株 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号
式会社

明 細 書

1 発明の名称

熱可塑性樹脂積層体

2 特許請求の範囲

- (1) 塩素含有量50～70重量%、比粘度0.18～0.40の塩素化塩化ビニル樹脂を主成分とする厚さ50～350μのシートを基体とし、該基体上に表面層として厚さ5～40μのフッ素系共重合樹脂フィルムを、接着剤層を介して接合してなることを特徴とする熱可塑性樹脂積層体。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、屋内・屋外の一酸化炭素等の製造の被覆材として、またはコビーボードシート等の可塑性シート等として単独使用に好適な熱可塑性樹脂積層体に関する。

更に詳しくは、特定の塩素化塩化ビニル樹脂を主成分とするシートを基体とし、接着剤層を介して表面層として特定のフッ素系共重合樹脂

フィルムを一体に接合してなる、被覆材または単独使用に優れた特性を具備する熱可塑性樹脂積層体に関する。

〔従来の技術〕

基材の表面にフッ素樹脂被覆層を設ける方法として、基材にフッ素樹脂の分散液あるいは粉体を塗布等したのち加熱し、分散液を除去、樹脂の融合を行なわしめる方法や、予め成形したフッ素樹脂フィルム等を熱圧着あるいは基材に貼付ける方法、等が従来より知られている。後者の貼付け方法では、被覆貼付け作業において基材とフィルムの間に気泡が残存しやすいとか、予め接着剤を塗布したフィルムを基材と接着させる場合には、接着剤塗布フィルムが保管中にプロッキングしたり、接着剤が変質し接着強度が低下する等の欠点があり、かかる貼付け法の不都合を解消するものとして、特定厚みの熱可塑性樹脂積層シートの外表面に、接着剤層を介して、比較的に近い無孔性のフッ素樹脂フィルムを接合一体化せしめてなる薄肉板層体よりなる

積層被覆用被覆材料、が特開昭55-118858号に提案されている。

しかし、上記提案の熱可塑性樹脂積層シートに関する材質に関しては、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミドを好適とするものであり、国内・国外の一般化粧材等に要望される高次の難燃性(UL規格:V-2等級以上)および繊細な模様等の印刷も可能な高次の印刷適性の点においてまだ不十分である。更に、木板、積層板、金属板、ナフボード等の支持体に該積層被覆用被覆材料を接合する場合や、二次加工等をする場合には、支持体との接合強度に劣り、しばしば剝離する等の問題が生ずるほか、耐屈曲性や耐汚染性の問題が生ずるため、支持体の材質によつて特別の工夫を要するなどの欠点がある。

また、該提案における溶剤剤としては、フッ素樹脂フィルム上に該溶剤剤溶液を塗布し、溶剤除去後、高温加熱ロールを用いて熱可塑性樹

の優れた特性を十分に発揮せながら、従来のフッ素樹脂フィルムの高材の欠点であった高次の難燃性、無毒性、印刷適性、耐屈曲性、耐汚染性、等を解決し、更に、表面層と基材を容易に且つ強固に接合せしめた熱可塑性樹脂積層体を提供することを目的とするものである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は次の構成を有する。すなわち、

塩素含有量60～70重量%、比粘度0.18～0.40の後塩素化塩化ビニル樹脂を主成分とする厚さ50～350μのシートを基体とし、該基体上に表面層として厚さ5～40μのフッ素系共重合樹脂フィルムを、被覆剤を介して接合してなることを特徴とする熱可塑性樹脂積層体である。

以下、本発明を詳細に述べる。

本発明でいう後塩素化塩化ビニル樹脂とは、塩化ビニル単独樹脂のほか、塩化ビニルと共重合し得る15重量%以下、好ましくは10重量%以下、特に好ましくは5重量%以下の単体

樹脂シートと積層せしめる方法と好適とするもので、このような加熱によつて固着する場合、高材フィルムに寸法変化が起こり易い欠点がある。

なお、該提案における、エチレン・テトラフルオロエチレン系共重合体、エチレン・クロロトリフルオロエチレン系共重合体、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン・パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂フィルムの中には、押出、カレンダー加工が可能な箔成形法でフィルムに成形できないフィルム成形上の困難性があるほか、極度の非燃焼性を有するため、コロナ放電処理等の高次の表面改質を行つても、なお満足すべき接合性が得難い欠点がある。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は、表面層として設けるフッ素樹脂フィルムの有する、耐汚染性、耐炎性、耐蝕性等

体との共重合樹脂およびこれらのブレンド樹脂を包含する塩化ビニル系樹脂を、液相法、気相法等の公知の方法で後塩素化して得られる樹脂をいい、塩化ビニルと共重合し得る単体として、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ラウリル酸ビニル等のビニルエステル類；メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリル酸エステル類；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類；ジブチルマレート、ジエチルマレート等のマレイン酸エステル類；ジブチルフマレート、ジエチルフマレート等のフマル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルオクチルエーテル等のビニルエーテル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル類；エチレン、プロピレン、n-ブタン等のオレフィン類；塩化ビニリデン、臭化ビニル等の塩化ビニル以外のハロゲン化ビニリデン類またはハロゲン化ビニル類；等を挙げることができる。

上記せる後塩素化塩化ビニル樹脂は、塩素含有量 (JIS-K-5634準拠) が60~70重量%で比粘度が0.18~0.40 (JIS-K-6721準拠) である必要がある。

塩素含有量が60重量%未満では、本発明の熱可塑性樹脂組成体に高度の堅固性および印刷適性を付与することが困難化する以外に、接着剤を介して接合されるフッ素系共重合樹脂フィルムとの強固な接着力が得難くなる傾向があり好ましくなく、また、70重量%を超えては高体の剛性が大きくなりすぎるため、熱可塑性樹脂組成体を曲面加工する際など成型や白化等が生じやすくなり好ましくない。

更に、比粘度が0.18未満では耐候性が低下する傾向を示し好ましくなく、一方、0.40を超えては高体の成形加工が困難化し好ましくない。

基材として要求される、高度の堅固性および印刷適性、強固なフッ素系共重合樹脂フィルムとの接着力、耐候性、寸法安定性、耐屈曲性等

スチレン共重合体)、MCS (メチルメタクリレート・塩素化ポリエチレン・スチレン共重合体)、EPR (エチレン・プロピレンゴム)、ACM (アクリルゴム)、CPE (塩素化ポリエチレン)、PU (ポリウレタン樹脂)、塩化ビニル樹脂、等を例挙することができる。

これらの樹脂の中でも、高体シートの耐屈曲性等の改善に優れた性能を発揮する、MBS、ABSおよびASよりなる群から選ばれた一種または二種以上の樹脂を、後塩素化塩化ビニル樹脂100重量部に対して5~20重量部を配合するのが好ましく、特に5~15重量部でMBSを配合するのがよい。

安定剤としては、例えば三塩基性有機酸鉛、塩基性至有機酸鉛、二塩基性フタル酸鉛、三塩基性マレイン酸鉛、シリカゲル共沈けい酸鉛、鉛白、等の鉛系安定剤；例えばジブチル錫マレート系、ジブチル錫ラウレート系、ジブチル錫カルバキレート系、ジブチル錫メルカプト系、ジブチル錫マレートポリマー系、メチ

の観点から、塩素含有量が63~66重量%で比粘度が0.20~0.27の後塩素化塩化ビニル樹脂の使用が特に好ましい。

本発明でいう後塩素化塩化ビニル樹脂を主成分とする「主成分」とは、後塩素化塩化ビニル樹脂100重量部に対して、他の配合成分が40重量部以下、好ましくは35重量部以下であることを意味する。

後塩素化塩化ビニル樹脂に配合することができ他の成分としては、後塩素化塩化ビニル樹脂以外の樹脂、安定剤、滑剤、充填剤、着色剤、紫外線吸収剤、抗酸化剤、可塑剤、等を挙げることができる。

上記の後塩素化塩化ビニル樹脂以外の樹脂としては、例えば、MBS (メチルメタクリレート・ブタジエン・スチレン共重合体)、ABS (アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体)、AS (アクリロニトリル・スチレン共重合体)、EVA (エチレン・酢酸ビニル共重合体)、ACS (アクリロニトリル・塩素化ポリエチレン・

メルカプト系等の錫系安定剤等；例えばトリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、モノアルキルジアルキルホスファイト、等のキレート剤；等を例挙することができる。これらの安定剤は一種または二種以上、通常、後塩素化塩化ビニル樹脂100重量部に対して例えば、約2~約8重量部配合される。

滑剤として、例えば、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸鉛、ステアリン酸アルミニウム、等の金属石けん系滑剤；例えば、低分子ポリエチレン、流動パラフィン、ステアリン酸、等の炭化水素系滑剤；例えば、メチレンビスアミド等の脂肪族アミド系滑剤；例えば、モンタン酸エチレングリコール、等のエステル系滑剤；例えば、ステアリンアルコール、パルミチンアルコール、ラウリンアルコール、等の脂肪族アルコール系滑剤；等。

充填剤として、例えば、酸化チタン、炭酸カ

ルシウム、酸化マグネシウム、クレイ、カオリン、タルク、雲母、石こう、ガラス繊維、ガラス繊維、炭素繊維、炭化けい素、等。

着色剤として、例えば、亜鉛華、沈降性シリカ、カーボンブラック、ベンガラ、モリブデン赤、カドニウム黄、チタン黄、酸化クロム酸、群青、等の無機顔料；例えば、パーマネントレッド4R、ハンザイエロー10G、ベンツジイエローGR、パーマネントカーミンFB、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、等の有機顔料；等。

紫外線吸収剤として、例えば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-アタリルオキシエトオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ロ-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-イソオクトキシベンゾフェノン、

2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、5-クロロ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、等のベンゾフェノン系；例えば、2(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-3(3',5'-ジ-1-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-1-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-1-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-1-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-5'-1-オクタチルフェニル)ベンゾトリアゾール、等のベンゾトリアゾール系；例えば、フェニルサルシレート、p-オクタチルフェニルサルシレート、1-ブチルフェニルサルシレート、等のサルチレート系；例えば、レゾルシノールモノベンゾエート、2,4-ジ-1-ブチルフェニル3,5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、p-ヘキサデシル3,5-

ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、等の安息香酸系；例えば、エチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、2-エチルヘキサチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、等のアクリル酸系；例えば、有機ニッケル化合物、ヒンダートアミン（商品名、チヌピン144、292、622等）等のその他の紫外線吸収剤；等。

抗酸化剤として、例えば、2,5-ジ-1-ブチル-p-タレゾール、ステアリルター（4-ヒドロキシ-3,5-ジ-1-ブチルフェニル）プロピオネート、2,2'-メチレンビス（4-メチル-6-1-ブチルフェニル）、1,3,5-トリス（3,5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）-2,4,6-トリメチルベンゼン、等のフェノール系；例えば、ジラウリルチオジプロピオネート、ペンタエリスリトールテトララウリルチオジプロピオネート、等の硫黄系；等。

可塑剤として、例えば、フタル酸ジエチル、フタル酸n-オクタチル、フタル酸ジ-2-エ

チルヘキシル、フタル酸ジイソオクタチル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジ-1-オクタチル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ブチルベンジル、等のフタル酸エステル系可塑剤；例えば、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、アジピン酸ジ-1-オクタチル、アジピン酸ジイソデシル、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシル、等の脂肪族二塩基酸エステル系可塑剤；例えば、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリタレジール、等のリン酸エステル系可塑剤；例えば、エポキシ化大豆油、等のエポキシ系可塑剤；例えば、ステアリン酸ブチル、オレイン酸ブチル、等の脂肪族二塩基酸エステル系可塑剤；その他、塩素化パラフィン、等；を例示することができ、これらの可塑剤、充填剤、着色剤、紫外線吸収剤、抗酸化剤、可塑剤は、後述の塩化ビニル樹脂100重量部に対して、通常、一種または二種以上の配合で、例えば、それぞれ、約0.5～約5重量部、約5～約15

重量部、約0.1～約3重量部、約0.3～約5重量部、約0.3～約5重量部、0～約15重量部、が配合されるが、可塑剤の配合量は、基材の厚さの厚さ、寸法安定性等を考慮させない観点から、後塩素化塩化ビニル樹脂100重量部に對して、好ましくは約5重量部以下、特に好ましくは約2重量部以下がよい。

以上に述べた、塩素含有量60～70重量部、好ましくは63～66重量部、比粘度0.15～0.40、好ましくは0.20～0.27、の後塩素化塩化ビニル樹脂を主成分とする組成物は、例えば、リボンブレンダー、ヘンリエルミキサー等の公知の混合手段で製造することができ、次いで、押出法、カレンダー法、熱板成形法等の後塩素化塩化ビニル樹脂組成物の加工に公知の成形法で、厚さ50～350 μ 、好ましくは100～350 μ 、特に好ましくは150～350 μ のシートに成形し、本発明の熱可塑性樹脂組成物の基材とする。

該基材の厚さが50 μ 未満では、本発明の熱

可塑性樹脂組成物(EPE:三井フロロケミカル社製;テフロンEPE-J;等)、等のそれぞれ単独樹脂またはこれらの樹脂のブレンド樹脂を挙げることができる。

上記のフッ素系共重合樹脂中、熔融成形性のみならず延伸性にも優れフィルムに成形しやすく、且つ入手も容易なETFEの使用が好ましく、特にエチレンとテトラフルオロエチレンのモル比が40:60～70:30のものがよい。

本発明で用いるフッ素系共重合樹脂フィルムには、フッ素系共重合樹脂以外に、塩内・塩外の一般化材料等の製造の被覆材やコーティングシート等の可塑性シート等の用途に応じ、適宜、前記した如き、充填剤、顔料、安定剤、紫外線吸収剤等を含有することができる。また、必要に応じて、コロナ放電等によつて表面を改質し、本発明の熱可塑性樹脂組成物を形成する後、溶剤等との浸透性を向上させて使用することもできる。

前記せる本発明の熱可塑性樹脂組成物の表面

可塑性樹脂組成物に、特に高次の融点を有することが困難化して好ましくなく、また、該基材の厚さが350 μ を超えて過剰に厚くなると耐屈曲性・可塑性が低下するとともに経済的にも無駄で好ましくない。

本発明の熱可塑性樹脂組成物の製造法を構成するフッ素系共重合樹脂フィルムとは、押出法、カレンダー法等の熔融成形法で成形し得るテトラフルオロエチレン含有の共重合樹脂のフィルムをいい、かかるフッ素系共重合樹脂として、例えば、エチレン・テトラフルオロエチレン共重合樹脂(ETFE:旭硝子社製;商品名、アフロロンCOP;等)、テトラフルオロエチレン・パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合樹脂(PFA:三井フロロケミカル社製;商品名、テフロンPFA-J;等)、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合樹脂(FEP:ダイキン工業社製;商品名、ネオフロンFEP;等)、テトラフルオロエチレン・フルオロ(アルキルビニルエーテル)・フルオロオレフ

用を構成するフッ素系共重合樹脂フィルムは、5～40 μ の厚さが必要である。該フィルムの厚さが5 μ 未満では、熱可塑性樹脂組成物の耐屈曲性が低下する傾向を示すほか、該フィルム自体の製造の困難化、耐汚染性等の性能が不十分になる傾向にあり好ましくなく、一方、該フィルムの厚さが40 μ を超えては、熱可塑性樹脂組成物の融点が低下する傾向を示すので好ましくなく、かかる観点から10～30 μ の厚さのものが好ましい。

後処理の種類としては、本発明の熱可塑性樹脂組成物を形成する、前記せる、特定の後塩素化塩化ビニル樹脂を主成分とする基材シートと表面層のフッ素系共重合樹脂フィルムとを強固に接合するものであれば、特に制限なく用いることができるが、後述に於いて基材シートに収縮等の歪みを与えやすい高融点を有するホットメルトタイプ以外の後処理剤の使用が好ましい。

それら後処理剤の中でも;流動性、レベリング

性がよく、被塗液の乾燥が良好で作業しやすい；基体の軟化点温度以下の低温で硬化し、基体の収縮等の寸法変化を防止することができる；塗布量が一般に1〜5 g/m²と少なく、且つ、被塗加工品を曲げても割れが生じない強力な塗膜が得られる；等の性能を示す。特開昭55-69673号に提案の、アクリル樹脂系二液型塗液剤である「特定のアクリル酸もしくはメタクリル酸又はそのエステルと、特定のアクリル酸もしくはメタアクリル酸のヒドロキシアルキルエステルとをモノマー単位として少くとも80重量を含む共重合体、並びに多官能性ポリイソシアネートから成る合成樹脂フィルム用塗液剤」を使用し、硬化温度90℃以下で適用するのがよく、特に被塗液として、

「(i)式



(式中、R¹はH又はCH₃であり、R²はH又はアルキル基である)のアクリル酸もしくは

メタアクリル酸又はそのエステルと、式

「(ii)式

以下、実施例および比較例により本発明を更に詳細に説明する。

なお、熱可塑性樹脂被塗液の性能は次の試験方法を用いて評価した。

① 耐熱性

JIS規格に準じた熱可塑性樹脂被塗液の試験片を用い試験し、最も耐熱性のものを等級V-0とし、以下、V-1、V-2、それ以下のHBF等を×とした。

② 塗膜強度

JIS-K-6854に記載の180度はく離試験法で、基体シートと表面層フィルムとが剥離するときの引張り荷重(g/25mm)を測定した。

③ 寸法安定性

メタクリル酸又はそのエステルと、式



(式中、R³はH又はCH₃であり、R⁴はアルキル基である)のアクリル酸もしくはメタアクリル酸のヒドロキシアルキルエステルとをモノマー単位として少くとも80重量を含む、数平均分子量が300〜10,000で水酸基が50〜400のオリゴマー並びに(iii)多官能性ポリイソシアネートから成り、前記オリゴマー(i)と前記多官能性イソシアネート(iii)との組成比がオリゴマーの水酸基1当量に対し多官能性イソシアネート0.5〜1.5反応当量である合成樹脂フィルム用塗液剤」を使用し、0〜80℃以下の温度で適用するのが特に好ましいことが解つた。

上記のアクリル樹脂系二液型塗液剤は、通常、本発明の特定の被塗液硬化化ビニル樹脂を主成分とする被塗液上に、ドクタナイフを用いるスプレッド方式、ロールを用いるロールコート方式、

JIS-K-6734に記載の加熱収縮率試験法に準じ、熱可塑性樹脂被塗液より120mm×120mm寸法の試験片を採取し、該被塗液の基体シートに100mm寸法の正四角形を画き、これを恒温槽中で100℃、10分間処理した後の収縮率を測定した。

④ 耐屈曲性

熱可塑性樹脂被塗液より50mm×50mm寸法の試験片を採取し、10mmの鉄線を介して該試験片の180度折曲げ操作を1000回繰返し、該折曲げを繰返し、はく離も亀裂もないとき○、若干はく離するが亀裂のないとき△、はく離するが亀裂のないとき△、はく離と共に亀裂するとき×、に等級づけ評価した。

⑤ 耐汚染性

長さ10mm、間隔2.5mmの太さ1mmの4本の線を、黒色油性マーカーペンで熱可塑性樹脂被塗液試験片の基体シートに書き、10分間放置したのち該線を綿布で拭取る操作を、

3回まで繰返してインキが基体シートに染る状態を觀察し、3回目の試取りでインキが全く染らないとき○、2回目の試取りまでは全くインキが染らないとき○、1回目の試取りでは全くインキが染らないとき△、に等級つけて評価した。

(上記の試験は、表面層フィルムに油性マーカーペンで文字等を書いたままローラシートに巻取る方式のコピーボードシートとして使用する際、表面層フィルムから基体シートへの該文字等の染移りによる汚染性を評価するものである。)

なお、塗層剤を形成する塗層剤として、次のアクリル樹脂系二液型塗層剤を調製し用いた。

参考例

調下装置、攪拌機、温度計及び遠隔冷却器を備えた反応装置に、溶媒としてイソプロパノール100重量部、重合度調節剤としてニードブシメメルカプタン7重量部、を入れ攪拌の下に反応温度80℃で、アクリル酸エチル・アクリ

ル酸・アクリル酸2-ヒドロキシエチル・ノタクリル酸2-ヒドロキシエチルのそれぞれが、5重量部・1重量部・54重量部・40重量部であるモノマー混合物、並びにラジカル発生剤としてベンゾイルペーオキサイド5重量部、を調下装置から約4時間連続的に滴下し、滴下したのち更に反応温度80℃で2時間反応を継続した。かくして得られた塗層を真空乾燥し固形分98%のオリゴマー(数平均分子量980、水酸基価195、粘度(25℃)10750 cps)を得た。

上記のオリゴマーに、多官能性イソシアネートとしてコロネートHL(日本ポリウレタン樹脂、ヘキサメチレンジイソシアネート系)をOH/NCO=1/1の割合で混合し、固形分85重量部、粘度(25℃)400 cps、の塗層剤を調製した。

実施例1～14および比較例1～6

表1表に示したように、実施例1～14および比較例3～6では、塗層含有量と比粘度が異

な塗層炭化塩化ビニル樹脂(以下、C-PVCと略称することがある)組成物からカレンダー法で作成した40～370μの厚さのシートを基体とした。また、表面層とした10～35μのフッ素系共重合樹脂フィルムは、エチレン・テトラフルオロエチレン共重合樹脂(旭硝子樹脂;商品名、アフロンCOP)をTダイ押出機で作成したフィルムを用いた。なお、比較例1の塩化ビニル樹脂(以下、PVCと略称することがある)(愛日化学樹脂;商品名、ニカビニール)のシートは、炭化塩化ビニル樹脂組成物の配合および加工条件に応じて得たものを使用し、比較例2のポリエチレンテレフタレート(以下、PETと略称することがある)シートは市販品(三愛樹脂樹脂;商品名、ダイヤホイル)を使用した。

基体と表面層の重合は、前記せるアクリル樹脂系二液型塗層剤、即ちアクリル液エステルオリゴマー(数平均分子量980、水酸基価195、粘度(25℃)10750 cps)と多官能性イソシ

アネート(日本ポリウレタン樹脂;ヘキサメチレンジイソシアネート系;商品名、コロネートHL)とをOH/NCO=1/1の割合で混合した粘度(25℃)400 cps、のものを、ワイヤバー(#7)を用いて基体シート上に、塗層厚さが2μになるように塗布したのち、上記せるエチレン・テトラフルオロエチレン共重合樹脂フィルムを該基体上にゴムロールを使用し、圧着し、貼合せ、温度80℃で1分間加熱し熱可塑性樹脂積層体とした。

かくして得た熱可塑性樹脂積層体を室温で72時間放置後、該積層体の性能を試験した結果も合わせて表1表に示した。

なお、実施例および比較例で、基体シートおよび表面層フィルムとして使用したものは、次の如く成形したものである。

1. (炭化塩化ビニル樹脂組成物からの基体シート)

炭化塩化ビニル樹脂(日本カーバイド樹脂;商品名、ニカテンプ)100重量部に對し

て、MBS樹脂組成物または10重量部(三菱レイヨン樹脂;商品名、メタブレンC-10)、有機錫系安定剤3重量部(日東化成樹脂;商品名、TVS #8831)、ベンタエリスリトール・ステアリン酸エステル1重量部(理研ビタミン樹脂;商品名、リクスターEW-100)、ステアリン酸モノグリセライド1重量部(理研ビタミン樹脂;商品名、リクスターS-100)、アクリル系加工助剤0.5重量部(三菱レイヨン樹脂;メタブレンP-551)、および酸化チタン12重量部(石原産業樹脂;CR-60)の樹脂組成物を約25kg、75℃ヘンシェルミキサーに入れ、温度約120℃に達するまで高速回転で混合する。

次いで、100℃スーパーミキサーに移し低速回転しながら温度約60℃にまで冷却し、混合を終えて取り出す。

成形は、ロール表面温度を170℃に設定した14in×28inロール間に、上記の方法で調製せる樹脂組成物を4kgを投入し5分間ロー

ルに巻きつけ予備加熱し、続いてロール表面温度を180℃に設定した逆シカレンダーロール(8inφ、16inφ)に通し所定の厚さの基体シートを得た。

II. [塩化ビニル樹脂組成物からの基体シート]

前記I項に記載した塩化ビニル樹脂組成物(C-PVC)の代りに、塩化ビニル樹脂(PVC)を使用する以外は、同じ方法で樹脂組成物を得たのち成形して、所定の厚さの基体シートを得た。

III. [エチレン・テトラフルオロエチレン共重合樹脂からの表面層フィルム]

バレル温度を約290～約310℃に設定した40mmφTダイ押出機でアフロンCOPを押出し所定の厚さの表面層フィルムを得たのち、接着剤層に面する役面をコロナ放電処理した。

表 1 例

例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
(基体シート)														
使用樹脂	C-PVC													
塩素含有率(重量%)	60	63	65	66	70	65								
比 粘 度	0.39	0.26	0.23	0.21	0.18	0.23								
厚 さ (μ)	150					60	100	250	330	150				0
併用MBS樹脂(重量部)	10													
(表面層フィルム)														
厚 さ (μ)	20									10	15	25	35	20
(試験結果)														
弾 性 性														
弾性強度(σ/25mm)	685	720	1000	1020	850	520	880	1070	1030	895	990	1080	1070	705
寸法安定性														
収縮率(%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
無 変 性 (等級)	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0
耐屈曲性 (等級)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐腐蝕性 (等級)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

表 1 (続)

例	比較例					
	1	2	3	4	5	6
〔基体シート〕						
使用樹脂	PVC	PET	C-PVC	・	・	・
塩素含有量 (重量%)	57.6	—	58	72	65	・
比 粘 度	—	—	0.42	0.17	0.23	・
厚 さ (μ)	150	150	・	・	40	370
併用MBS樹脂 (重量%)	10	0	10	10	10	10
〔表面層フィルム〕						
厚 さ (μ)	20	・	・	・	・	・
〔試験結果〕						
無 痛 性						
接層強度 (g/25mm)	320	500	360	460	480	990
寸法安定性						
収 縮 率 (%)	15	0	0	0	7	0
腐 蝕 性 (等級)	×	×	×	V-0	×	V-0
耐 屈 曲 性 (等級)	◎	×	◎	×	◎	△
耐 汚 染 性 (等級)	△	△	○	△	◎	◎

〔発明の効果〕

図1表から明らかなように、塩化ビニル樹脂を三成分とするシートを基体とした比較例1の熱可塑性樹脂積層体、およびポリエチレンテレフタレートシートを基体とした比較例2のものと、本発明に係る実施例1～14の熱可塑性樹脂積層体との性能を比較すると、本発明の特定の塩化ビニル樹脂を主成分とするシートを基体とした熱可塑性樹脂積層体は、いずれも比較例1および2のものでは得られないUL規格V-2以上の高度の難燃性を示した。

更に、本発明に係るものは、接層強度に優れるほか、寸法安定性、耐屈曲性、基体シートの耐汚染性、を同時に満足する性能を示した。また、本発明に係るものは、化粧合板等を使用する被覆材料用として基体シートに模様を印刷した際には、繊細な模様が意図どおり美しく印刷され、商品価値の格段に優れたものが得られた。

一方、塩素含有量の低い比較例3のものは、

難燃性、接層強度、寸法安定性、等に劣り；塩素含有量が過剰である比較例4のものでは、接層強度、耐屈曲性、耐汚染性が劣るほか、熱可塑性樹脂積層体としての耐候性に劣り；基体シートが40μと薄すぎる比較例5のものでは、難燃性、接層強度、寸法安定性、等に劣り；基体シートが370μと厚すぎる比較例6のものでは、耐屈曲性等に劣った。

なお、本発明に係る熱可塑性樹脂積層体中で、特に、実施例2～4、および実施例8～12のものは、化粧合板、エレベータ内壁、机天板、白板、等の被覆材、またはコピーボードシート等の可視性シートとして使用したとき、従来の熱可塑性樹脂積層体では得られない優れた性能を発揮した。

以下に本発明を要約する。

- (1) 塩素含有量60～70重量%、比粘度0.18～0.40の塩化ビニル樹脂を主成分とする厚さ50～350μのシートを基体とし、該基体上に表面層として厚さ5～40μのフ

系系共重合樹脂フィルムを、接着剤層を介して結合してなることを特徴とする熱可塑性樹脂積層体。

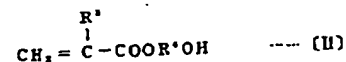
- (2) 接着剤層が、塩素含有量 63 ~ 66 重量%、比粘度 0.20 ~ 0.27 のものである前記第(1)項に記載の熱可塑性樹脂積層体、
- (3) シートが、MBS、ABS および AS よりなる群から選ばれた一種または二種以上の樹脂を、接着剤層が、塩素含有量 100 重量部に対して 5 ~ 20 重量部を含有するものである前記第(1)項に記載の熱可塑性樹脂積層体。
- (4) シートが、120 ~ 350 μ の厚さのものである前記第(1)項に記載の熱可塑性樹脂積層体。
- (5) フッ素系共重合樹脂フィルムの樹脂が、エチレン・テトラフルオロエチレン共重合樹脂である前記第(1)項に記載の熱可塑性樹脂積層体。
- (6) フッ素系共重合樹脂フィルムが、10 ~ 30 μ の厚さのものである前記第(1)項に記載の熱可塑性樹脂積層体。
- (7) 接着剤層の硬化率が、90 % 以下の硬化率

の、
(1) 式



(式中、R¹ は H 又は CH₃ であり、R² は H 又はアルキル基である) のアクリル酸もしくはメタクリル酸又はそのエステルと、

式



(式中、R¹ は H 又は CH₃ であり、R³ はアルキル基である) のアクリル酸もしくはメタクリル酸のヒドロキシアルキルエステルとをモノマー単位として少なくとも 80 重量%含む共重合体、並びに、

(2) 多官能性ポリイソシアネートから成る合成樹脂フィルム用接着剤である前記(1)項に記載の熱可塑性樹脂積層体。

特許出願人

日本カーバイド工業株式会社